

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Kiyonori FURUTA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HERewith

FOR: METAL SURFACE PROTECTIVE FILM FORMING AGENT AND USE THEREOF

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application PCT/JP02/04180, filed April 26, 2002, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
**Application No.** **Date Filed**
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

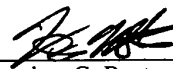
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-227610	July 27, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
\_\_\_\_\_  
Stephen G. Baxter

Registration No. 32,884

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

Vincent K. Shier, Ph.D.  
Registration No. 50,552



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 1 年 7 月 2 7 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 1 - 2 2 7 6 1 0  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 1 - 2 2 7 6 1 0 ]

出 願 人  
Applicant(s): 味の素株式会社

2 0 0 3 年 1 2 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 2 0 9 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 P7012AJ

【提出日】 平成13年 7月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/304

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1-1 味の素株式会社ア  
ミノサイエンス研究所内

【氏名】 古田 清敬

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1-1 味の素株式会社ア  
ミノサイエンス研究所内

【氏名】 倉内 雅彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1-1 味の素株式会社ア  
ミノサイエンス研究所内

【氏名】 佐藤 弘之

【特許出願人】

【識別番号】 000000066

【氏名又は名称】 味の素株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080229

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 康昌

【電話番号】 045-476-1131

【選任した代理人】

【識別番号】 100080816

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 朝道

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 059042

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9803677

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属表面保護膜形成剤及びその使用

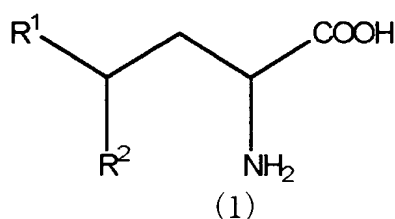
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で示される  $\alpha$ -アミノ酸を含有することを特徴とする金属表面保護膜形成剤。

当該  $\alpha$ -アミノ酸は塩の形態でも良い。

【化 1】



(式中、 $R^1$  は炭素数 1 ～ 20 の、芳香環を有しても良い飽和又は不飽和の炭化水素基を表し、 $R^2$  は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基又はアラルキル基を表す。 $R^1$  と  $R^2$  とは連結して環を形成しても良い。)

【請求項 2】

銅系金属用である請求項 1 記載の金属表面保護膜形成剤。

【請求項 3】

前記  $\alpha$ -アミノ酸がロイシン、ノルロイシン、ノルバリン及びフェニルアラニンから選択される少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 記載の金属表面保護膜形成剤。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載の金属表面保護膜形成剤を含有することを特徴とする金属用研磨液。

【請求項 5】

酸化剤、酸化金属溶解剤及び水を含む請求項 4 記載の金属用研磨液。

【請求項 6】

化学機械研磨法により、研磨液として請求項 4 又は 5 記載の金属用研磨液を使用して、表面に凹部を有し、凹部には配線用の金属膜を配置する基材の表面を研

磨して該表面に形成された金属膜を除去することを特徴とする基材表面の研磨方法。

**【請求項 7】**

基材表面の凹部に埋め込まれた金属配線を化学機械研磨法により研磨して形成し、半導体回路を製造する際に、研磨液として請求項 4 又は 5 記載の金属用研磨液を用いることを特徴とする半導体回路の製造方法。

**【請求項 8】**

表面に凹部を有する基板用基材と、該凹部に配置された配線用金属とを含み、当該基材の表面を請求項 4 又は 5 記載の金属用研磨液を使用して研磨処理したことを特徴とする半導体回路用基板。

**【請求項 9】**

請求項 8 記載の基板を含むことを特徴とする半導体回路。

**【発明の詳細な説明】**

**【0 0 0 1】**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は新規金属表面保護膜形成剤及びそれを使用した金属用研磨液に関し、半導体デバイス（装置）、特に半導体回路の製造工程等で必要な回路用基板の微細金属加工において使用される、研磨速度等の性能を落とすことなく、ランニングコスト等のコストも低い、金属、特に銅系金属表面保護膜形成剤やその金属用研磨液を提供することができる。更に、本発明は半導体回路用基板製造のための基材表面の研磨方法、並びにこれ等を使用した半導体回路用基板やこれを含む半導体回路及びそれ等の製造方法等にも関する。

**【0 0 0 2】**

**【従来の技術】**

半導体デバイス（装置）、特に半導体（集積）回路においては高集積化、高性能化と共にそのデザインルールは年々微細化が進み、デバイス製造工程におけるパターン形成用レジストの焦点深度は浅くなり、パターン形成面に要求される平坦性は厳しくなっている。

**【0 0 0 3】**

また、配線の微細化、高集積化に伴い配線抵抗の増大による発熱等の問題に対応するため、配線材料として従来のアルミニウム合金等に代わり、銅系金属の使用が盛んに検討されている。銅系金属を使用した場合には従来頻繁に用いられたドライエッチング法による配線形成が困難である。そのため、以下のようなプロセス（ダマシングプロセス）が主に採用されている。即ち、絶縁膜状の凹部（配線溝及び孔）を形成した後、スパッタリング法、メッキ法により配線用の銅系金属膜を形成し、次いで、絶縁膜状に形成された不要な銅系金属膜を化学機械研磨法（CMP法；Chemical Mechanical Polishing）によって除去して埋め込み配線を形成する方法である。

#### 【0 0 0 4】

化学機械研磨法に用いられる研磨液は、一般に固体砥粒及び酸化剤から構成されている。一般的な研磨の方法としては研磨用パッドを貼り付けた研磨定盤に研磨液を流しながら、金属膜を形成した基材を所定の圧力をかけ、押し付けて、研磨定盤を回転させる。このとき、研磨液中の砥粒と金属膜の凸部が機械的摩擦を受けることにより金属膜が除去される。金属膜の凹部は酸化剤によって酸化皮膜が形成され、研磨パッドが接触しないので機械的摩擦を受け難くなる。凸部の金属膜が優先的に除去され、基材表面はやがて平坦化する。

#### 【0 0 0 5】

研磨液には研磨速度を向上させるため、必要に応じて金属キレート剤が添加される。金属キレート剤としては、アミノ酢酸やアミド硫酸、 $\alpha$ -オキシ酸から成る金属キレート剤が報告されている。しかしながら、金属キレート剤によって化学機械研磨法（CMP法）における研磨速度は向上するが、凹部の酸化皮膜も溶解されてしまうため凹部のエッチングが進行し、金属配線表面の中央部が窪む現象（ディッシング）が発生する等の問題が生ずる。

#### 【0 0 0 6】

ディッシングを防止する目的で、金属溶出抑制等が添加される。金属溶出抑制剤は、金属膜上に保護皮膜を形成し、酸化皮膜の研磨液中への溶出を防止する働きを有するものである。銅系金属配線のディッシングや研磨中の腐食を抑制することを目的にベンゾトリアゾールを金属溶出抑制剤として含有する研磨液が報告

されている（特開平 8-8 3 7 8 0 号及び特開 2 0 0 0-3 3 6 3 4 5 号公報参照。）。また、金属溶出抑制剤としてキナルジン酸を使用した例が報告されている（特開平 9-5 5 3 6 3 号公報参照。）。更に、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、2 5℃での水に対する溶解度が 5 重量%未満の保護膜形成剤、2 5℃での水に対する溶解度が 5 重量%以上の保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液が報告され（特開 2 0 0 0-2 5 2 2 4 4 号公報参照。）、前記金属溶出抑制剤と同じ目的で使用される保護膜形成剤として、2 5℃での水に対する溶解度が 5 重量%未満の保護膜形成剤としては、主としてベンゾトリアゾール類が使用され、また 2 5℃での水に対する溶解度が 5 重量%以上の保護膜形成剤としては、多くの有機酸やアミノ酸が例示されているが、ベンゾトリアゾール類を主成分として使用することを示唆するのみで、その具体的な効果や実際に使用可能な併用成分については確認されていない。

#### 【0 0 0 7】

##### 【発明が解決しようとする課題】

前記のように従来から期待されているベンゾトリアゾール等を金属溶出抑制剤に使用した場合にはその抑制効果が非常に高いため、エッチング速度を低下させるだけでなく研磨速度も低下するという問題がある。また、ベンゾトリアゾールには発癌性があることが知られており、代替物が望まれている。

#### 【0 0 0 8】

従って、金属溶出抑制剤或いは保護膜形成剤として具体的に使用する優れた成分を開発する必要がある。

#### 【0 0 0 9】

一方、近年産業廃棄物の処理が社会問題となっている。化学機械研磨法に使用する研磨液はリサイクルが困難であるため、産業廃棄物として廃棄される。研磨液中には微粒子の研磨砥粒が含まれており、そのまま下水処理できないため、廃水と分離する必要がある。また、研磨液中に各種添加剤が添加されている場合には、添加剤も分離することが望ましいが、簡便な分離技術が無いのが現状である。

#### 【0 0 1 0】



このような状況下に、研磨速度を落とすことなく、効率良く研磨することができ、金属表面保護膜形成剤として安全性に優れた成分を含む金属用研磨液の開発が求められる。

#### 【0011】

本発明が解決しようとする課題は、安全で環境負荷の少ない各種添加剤で構成され、金属配線、特に銅系金属配線のディッシングや研磨中の腐食を抑制することが可能な金属用研磨液を提供することである。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

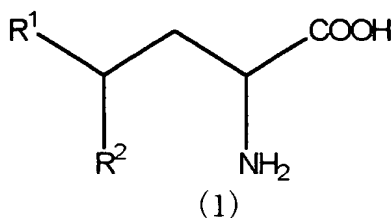
本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の $\alpha$ -アミノ酸が、基材凹部に埋め込まれた配線用金属表面、特に銅系金属表面に吸着或いは前記金属と反応して、金属表面に前記金属の溶出を防止する保護膜を形成することを見出した。更に、前記基材表面の凹部に埋め込まれた金属配線を化学機械研磨法により研磨する際に、研磨液としてこのような特定の $\alpha$ -アミノ酸を含有する金属用研磨液を使用して研磨することが金属配線のディッシングや研磨中の腐食の抑制に対して有効であること、このような特定の $\alpha$ -アミノ酸を含有する金属用研磨液は安全で環境負荷の少ない各種添加剤で構成することができ、下水処理することが可能であること等を見出し、これ等種々の知見に基づいて本発明を完成するに至った。

#### 【0013】

即ち、本発明は、第一の形態として、下記一般式(1)で示される $\alpha$ -アミノ酸を含有することに特徴を有する金属、特に銅系金属表面保護膜形成剤に存する。当該 $\alpha$ -アミノ酸には遊離体の他、塩の形態にあるものが含まれ、その塩には、例えばナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩及びマグネシウム塩等の無機塩又はアンモニウム塩等の有機塩の形態が含まれる。好ましくは、金属成分を含有しない遊離体又は有機塩の形態である。

#### 【0014】

## 【化 2】



## 【0015】

上記式 (1) 中、 $R^1$  は炭素数 1～20、好ましくは炭素数 1～10、より好ましくは炭素数 2～5 の、芳香環を有しても良い飽和又は不飽和の炭化水素基を表す。例えば、メチル基、エチル基及びプロピル基等のアルキル基、ビニル基等の不飽和炭化水素基、又はフェニルメチル基及びフェニルエチル基等のアラルキル基である。また、 $R^2$  は水素原子或いは炭素数 1～10、好ましくは炭素数 1～5、より好ましくは炭素数 2～5 のメチル基、エチル基及びプロピル基等のアルキル基又はフェニルメチル基及びフェニルエチル基等のアラルキル基を表す。 $R^1$  と  $R^2$  とは連結してシクロプロピル、シクロブチル及びシクロペンチル等の環を形成しても良く、前記環はフェニル及びナフチル等の芳香環であっても良い。

## 【0016】

また、当該  $\alpha$ -アミノ酸において、L 体、D 体、DL 体の何れの異性体についても利用が可能である。

## 【0017】

更に、当該  $\alpha$ -アミノ酸については特に制限は無いが、ロイシン、ノルロイシン、ノルバリン及びフェニルアラニンから選択される少なくとも 1 種を使用することが好ましい。

## 【0018】

本発明の金属表面保護膜形成剤としては上記特定の  $\alpha$ -アミノ酸を含有しておれば良く、金属表面保護膜形成に有効な補助的物質等も本発明の金属表面保護膜形成剤の目的、効果を阻害し、又は悪い影響を与えない範囲で使用可能である。

## 【0019】

本発明の金属表面保護膜形成剤を適用する金属については、半導体回路用埋め

込み配線に使用される金属、例えばアルミニウム、銅、タングステン及びそれ等の合金であれば特に制限は無いが、銅及びその合金等の銅系金属であることが好ましい。

#### 【0020】

この発明は次に説明する金属用研磨液の形態で実施又は使用されることができ、この形態もこの発明に含まれる。

#### 【0021】

本発明は、別の形態として、前記金属表面保護膜形成剤、即ち前記金属表面の保護膜を形成する特定の $\alpha$ -アミノ酸を含有することに特徴を有する金属用研磨液にも存する。

#### 【0022】

前記金属用研磨液の好ましい態様として、前記金属表面保護膜形成剤の他、酸化剤、酸化金属溶解剤及び水を含むことができる。

#### 【0023】

本発明に用いる酸化剤としては、水溶性を有するものであれば特に制限は無く、過酸化水素、過マンガン酸カリウム等の過酸化物、硝酸等の硝酸化合物、ペルオキシ二硫酸等のペルオキシ酸化合物、次亜塩素酸等のオキシ酸化合物、オゾン（オゾン水等）等が挙げられる。これ等は1種又は2種以上を混合して用いても良い。これ等の中で、過酸化水素が金属成分を含有せず、反応で生ずる副生成物が無害である等の理由から特に好ましい。過酸化水素を用いる場合には、貯蔵中の過酸化水素濃度の組成変動を防止するため、所定の濃度の過酸化水素水とその他の添加剤（成分）（例えば、金属表面保護膜形成剤、酸化金属溶解剤等）の溶液を別々に調製し、使用直前に混合することもできる。

#### 【0024】

本発明に用いる酸化剤の配合量については、特に制限は無いが、例えば、前記酸化剤の有効成分の含量で、前記本発明の金属用研磨液1Lに対して好ましくは0.01～5mol程度、より好ましくは0.05～3mol程度の範囲で使用する事ができる。0.01mol未満では金属の酸化が不十分なため研磨速度が低下し、5molを超えた場合には、研磨後の金属、特に銅表面の平滑性が悪

くなる等の問題が生じるので何れも好ましくない。

#### 【0025】

本発明に用いる酸化金属溶解剤としては、グリシン、アラニン等のアミノ酸を含む、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、*n*-ヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸及びクエン酸等の有機酸並びにそれ等のアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、グルタミン酸二酢酸等のキレート剤又は生分解性キレート剤を使用することができる。これ等は1種又は2種以上を混合して使用しても良い。この中では、安全性、環境負荷の観点からグリシン、アラニン等のアミノ酸が好ましい。

#### 【0026】

本発明に用いる酸化金属溶解剤の配合量については、特に制限は無いが、例えば、前記酸化金属溶解剤の有効成分の含量で、前記本発明の金属用研磨液1Lに対して好ましくは0.001~0.5mol程度、より好ましくは0.005~0.3mol程度の範囲で用いることができる。0.001mol未満では酸化金属の溶解が不十分のため研磨速度が低下し、0.5molを超えた場合には、研磨速度を制御することが困難となる場合がある。

#### 【0027】

前記金属用研磨液中の金属表面保護膜形成剤の配合量については、特に制限は無いが、酸化剤、酸化金属溶解剤等の配合量によって決定することができ、例えば、上記 $\alpha$ -アミノ酸の含量で前記本発明の金属用研磨液1Lに対して好ましくは0.0001~5mol程度、より好ましくは0.005~1mol程度の範囲で用いることができる。0.0001mol以下の場合には金属表面への保護膜形成が不十分となり、5molを超えた場合には、研磨速度が低下する場合がある。

#### 【0028】

本発明の金属用研磨液としては上記特定の $\alpha$ -アミノ酸を含有しておれば良く、金属用研磨液に使用することが可能な成分（酸化剤、酸化金属溶解剤等）や金属表面保護膜形成に有効な補助的物質等も本発明の金属用研磨液の目的、効果を

阻害し、又は悪い影響を与えない範囲で使用可能である。

【0029】

本発明は、第三の形態として、化学機械研磨法により研磨液として本発明の金属用研磨液を使用して、表面に凹部を有し、凹部には配線用の金属膜を配置する基材の表面を研磨して該表面に形成された金属膜を除去することに特徴を有する基材表面の研磨方法にも存する。

【0030】

また、本発明は、第四の形態として、前記基材表面の凹部に埋め込まれた金属配線を化学機械研磨法により研磨して形成し、半導体回路を製造する際に、研磨液として本発明の金属用研磨液を用いることに特徴を有する半導体回路の製造方法にも存する。

【0031】

本発明は、第五の形態として、表面に凹部を有する基板用基材と、該凹部に配置された配線用金属とを含み、当該基材の表面を本発明の金属用研磨液を使用して研磨処理したことに特徴を有する半導体回路用基板、更にこの基板を使用した半導体回路にも存する。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0033】

本発明には幾つかの形態、即ち、金属表面保護膜形成剤及びその金属用研磨液、並びに、半導体回路用基板製造のための基材表面の研磨方法、及びこれ等を使用した半導体回路用基板やこれを含む半導体回路及びそれ等の製造方法等が含まれる。尚、本発明の金属表面保護膜形成剤及びこれを使用した金属用研磨液を中心に説明するが、本発明はこれ等に限定されるものではない。

【0034】

(本発明の金属表面保護膜形成剤)

本発明の第一の形態である金属表面保護膜形成剤について説明する。

【0035】

本発明の金属表面保護膜形成剤は、例えば、化学機械研磨法を使用する半導体回路（基板）の製造において使用し、前記一般式（1）で示される特定の $\alpha$ -アミノ酸を含有し、金属、例えば半導体製造においてその基板の配線用に使用する金属、より好ましくは銅系金属（銅、銅含有合金等）の表面を保護するための膜を形成するための薬剤であって、このような金属表面に吸着、或いは金属と反応して金属の溶出を防止し、金属表面に保護膜を形成する。

【0036】

但し、当該 $\alpha$ -アミノ酸については前記説明の通りである。

【0037】

（本発明の金属用研磨液）

本発明の第二の形態としての金属用研磨液について説明する。

【0038】

本発明の金属用研磨液は、化学機械研磨法（CMP法）により表面に凹部を有し、凹部には配線用の金属膜を配置する基材の表面を研磨して該表面に形成された金属膜を除去する際に、金属表面に保護膜を形成して前記金属（特に銅系金属）の溶出を防止することが可能な研磨液であって、その保護膜形成のために、前記本発明の金属表面保護膜形成剤を含むものである。この金属表面保護膜形成剤については前記説明の通りである。従って、この金属用研磨液には上記特定の $\alpha$ -アミノ酸を含有しておれば良く、その他の含有可能な成分についても前記説明の通りである。

【0039】

一方、本発明の金属用研磨液では研磨パッドと金属膜の凸部が機械的摩擦によって研磨されるため、砥粒を含まれなくても十分に目的とする効果を奏するが、必要に応じて砥粒を使用しても良い。

【0040】

前記金属用研磨液の好ましい態様として、前記金属表面保護膜形成剤の他、酸化剤、酸化金属溶解剤及び水等を含有せしめることができる。

【0041】

本発明に用いる酸化剤や酸化金属溶解剤及びそれ等の配合量については前記の

通りである。

#### 【0 0 4 2】

前記金属用研磨液中の金属表面保護膜形成剤の配合量については、前記記載のように、酸化剤、酸化金属溶解剤等の配合量によって決定されるが、上記  $\alpha$ -アミノ酸の含量で前記本発明の金属用研磨液 1 L に対して好ましくは 0. 0 0 0 1 ~ 5 m o l 程度、より好ましくは 0. 0 0 5 ~ 1 m o l 程度の範囲で用いることができる。0. 0 0 0 1 m o l 以下の場合には金属表面への保護膜形成が不十分となり、5 m o l を超えた場合には、研磨速度が低下する場合がある。

#### 【0 0 4 3】

(本発明の研磨方法)

本発明は、半導体回路用基板の製造等で使用される化学機械研磨法による研磨方法であって、そこで使用する研磨液として本発明の金属用研磨液を使用するものである。例えば、表面に凹部を有し、凹部には配線用の金属膜を配置する基材の表面を研磨して該表面に形成された金属膜を除去する場合の基材表面の研磨方法として好適である。

#### 【0 0 4 4】

本発明の金属用研磨液を使用した研磨方法を実施することについては、特に困難は無く、例えば、従来から使用されている化学機械研磨法 (CMP 法)、詳しくは、研磨パッドを貼り付けた研磨定盤に金属膜を形成した基材を所定の圧力をかけ押し付けながら研磨定盤を回転させ、研磨する方法に従えば良く、その際に研磨液を流しながら使用するが、その研磨液として前記本発明の金属用研磨液を使用すれば良い。或いは今後開発される研磨方法に本発明の金属用研磨液を用いて基材表面等を研磨することもできる。

#### 【0 0 4 5】

(本発明の半導体回路用基板、これを含む半導体回路及びそれ等の製造方法)

以上の説明から特に半導体回路用基板製造のために本発明の金属表面保護膜形成剤、或いはこれを含む金属用研磨液を使用することは容易である。この結果、この基板を使用する半導体回路の製造も容易であり、故にその説明や公知技術、或いは今後開発される方法を利用してこれ等の発明を容易に実施することができ

る。例えば、表面に埋め込み配線用凹部を有する基板用基材と、該凹部に配置された配線用金属とを含み、当該金属表面に本発明の金属表面保護膜形成剤処理による保護膜を形成した半導体回路用基板、及びこの基板を使用した半導体回路等を製造することができる。

#### 【0 0 4 6】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、この実施例により本発明は何等制限されるものではない。

#### 【0 0 4 7】

##### 〔実施例 1〕

3 0 %過酸化水素水（和光純薬工業、特級試薬）5 m l を脱イオン水 4 5 m l に加えた後、グリシン（味の素）0 . 1 g 及び L - ロイシン（味の素）0 . 6 g を添加して攪拌溶解し、金属用研磨液を調製した。この研磨液に銅板（1 5 × 5 0 × 0 . 2 m m）を 3 0 分間浸漬した。銅版を除去した後、研磨液中に溶出した銅イオン濃度について I C P 分光分析装置（Nippon Jarrell Ash. 製：ICAP-75V）にて定量分析を行った。

#### 【0 0 4 8】

##### 〔実施例 2〕

3 0 %過酸化水素水（和光純薬工業、特級試薬）5 m l を脱イオン水 4 5 m l に加えた後、グリシン（味の素）0 . 1 g 及び D L - ロイシン（和光純薬工業、特級試薬）0 . 6 g を添加して攪拌溶解し、金属用研磨液を調製した。この研磨液に銅板（1 5 × 5 0 × 0 . 2 m m）を 3 0 分間浸漬した。銅版を除去した後、研磨液中に溶出した銅イオン濃度について実施例 1 と同様に I C P 分光分析装置にて定量分析を行った。

#### 【0 0 4 9】

##### 〔実施例 3〕

3 0 %過酸化水素水（和光純薬工業、特級試薬）5 m l を脱イオン水 4 5 m l に加えた後、グリシン（味の素）0 . 1 g 及び L - ノルロイシン（東京化成、1 級試薬）0 . 6 g を添加して攪拌溶解し、金属用研磨液を調製した。この研磨液



に銅板（1 5 × 5 0 × 0 . 2 mm）を 3 0 分間浸漬した。銅板を除去した後、研磨液中に溶出した銅イオン濃度について前記同様に定量分析を行った。

#### 【 0 0 5 0 】

##### [実施例 4]

3 0 %過酸化水素水（和光純薬工業、特級試薬）5 m l を脱イオン水 4 5 m l に加えた後、グリシン（味の素）0 . 1 g 及び L-フェニルアラニン（味の素）0 . 6 g を添加して攪拌溶解し、金属用研磨液を調製した。この研磨液に銅板（1 5 × 5 0 × 0 . 2 mm）を 3 0 分間浸漬した。銅板を除去した後、研磨液中に溶出した銅イオン濃度について前記同様に定量分析を行った。

#### 【 0 0 5 1 】

##### [実施例 5]

3 0 %過酸化水素水（和光純薬工業、特級試薬）5 m l を脱イオン水 4 5 m l に加えた後、グリシン（味の素）0 . 1 g 及び D L-ノルバリン（和光純薬工業、特級試薬）0 . 6 g を添加して攪拌溶解し、金属用研磨液を調製した。この研磨液に銅板（1 5 × 5 0 × 0 . 2 mm）を 3 0 分間浸漬した。銅板を除去した後、研磨液中に溶出した銅イオン濃度について前記同様に定量分析を行った。

#### 【 0 0 5 2 】

##### [比較例 1]

3 0 %過酸化水素水（和光純薬工業、特級試薬）5 m l を脱イオン水 4 5 m l に加えた後、グリシン（味の素）0 . 1 g を添加して攪拌溶解し、金属用研磨液を調製した。この研磨液に銅板（1 5 × 5 0 × 0 . 2 mm）を 3 0 分間浸漬した。銅板を除去した後、研磨液中に溶出した銅イオン濃度について実施例 1 と同様に I C P 分光分析装置にて定量分析を行った。

#### 【 0 0 5 3 】

##### [比較例 2]

3 0 %過酸化水素水（和光純薬工業、特級試薬）5 m l を脱イオン水 4 5 m l に加えた後、グリシン（味の素）0 . 1 g 及びベンゾトリアゾール（純正化学工業）0 . 6 g を添加して攪拌溶解し、金属用研磨液を調製した。この研磨液に銅板（1 5 × 5 0 × 0 . 2 mm）を 3 0 分間浸漬した。銅板を除去した後、研磨液

中に溶出した銅イオン濃度について前記同様に定量分析を行った。

【0054】

[比較例3]

30%過酸化水素水（和光純薬工業、特級試薬）5mlを脱イオン水45mlに加えた後、グリシン（味の素）0.1g及びL-イソロイシン（味の素）0.6gを添加して攪拌溶解し、金属用研磨液を調製した。この研磨液に銅板（15×50×0.2mm）を30分間浸漬した。銅板を除去した後、研磨液中に溶出した銅イオン濃度について前記同様に定量分析を行った。

【0055】

（定量分析の結果）

上記実施例1～5、及び比較例1～3の金属用研磨液の組成と得られた銅イオンについての分析結果を表1に示した。

【0056】

【表 1】

成分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
過酸化水素 水 (30%)	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
脱イオン水	45 ml	45 ml	45 ml	45 ml	45 ml	45 ml	45 ml	45 ml
グリシン	0.1 g	0.1 g	0.1 g	0.1 g	0.1 g	0.1 g	0.1 g	0.1 g
L-ロイシ ン	0.6 g							
D L-ロイ シン		0.6 g						
L-フェニ ルアラニン			0.6 g					
L-ノルロ イシン				0.6 g				
D L-ノルバ リン					0.6 g			
ベンゾトリ アゾール							0.6 g	
L-イソロ イシン								0.6 g
銅イオン溶 出量 (ppm)	2	1	3	< 1	3	53	< 1	250

## 【0057】

表 1 から明らかな如く、本発明の  $\alpha$ -アミノ酸を含有する金属用研磨液については従来品に比較して環境面や品質面で優れており、特に比較例 3 (別の  $\alpha$ -アミノ酸の例) との差が顕著であり、本発明品は明らかに銅系金属の溶出の防止に適していることが理解される。従って、実施例 1 ~ 5 の本発明の金属用研磨液に含有されている  $\alpha$ -アミノ酸の何れもが金属表面保護膜形成剤として有用である

。更に、本発明の金属表面保護膜形成剤を用いることにより基材凹部に配置される金属膜の溶出が抑制され金属配線のディッシングや研磨中の腐食を抑制することが可能な金属用研磨液を得ることが可能である。

#### 【0058】

##### 【発明の効果】

本発明の金属表面保護膜形成剤によれば、半導体用基板製造において基材凹部に埋め込まれた配線用金属表面、特に銅系金属表面にその有効成分が（特定の $\alpha$ -アミノ酸）吸着或いは反応して、金属の溶出を防止し、金属表面に有効に保護膜を形成することができる。また、化学機械研磨法により表面に凹部を有し、凹部には配線用の金属膜を配置する基材の表面を研磨して該表面に形成された金属膜を除去する際に、研磨液として本発明の前記特定の $\alpha$ -アミノ酸を含有した金属用研磨液を使用すると、研磨するときの基材凹部の金属、特に銅系金属の溶出が抑制され前記金属配線のディッシングや研磨中の腐食を抑制することができる。更に、このような特定の $\alpha$ -アミノ酸を含有する金属用研磨液は安全で環境負荷の少ない各種添加剤で構成することができるので、容易に下水処理することができる。

#### 【0059】

また、本発明は前記金属用研磨液を提供すると共に、前記金属表面保護膜形成剤、或いはこれを含む金属用研磨液を使用した研磨方法をも提供することができる。半導体回路用基板やこれを含む半導体回路及びそれ等の製造方法に好適である。

#### 【0060】

以上から、本発明は、特に半導体回路製造の分野において有用であることが理解される。特に、研磨速度等の性能を落とすことなく、ランニングコスト等のコストも低い、金属用研磨液としても有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

半導体回路の製造において用いられる化学機械研磨法に使用可能な研磨液として、安全で環境負荷の少ない各種添加剤で構成され、金属配線、特に銅系金属配線のディッシングや研磨中の腐食を抑制することができる金属用研磨液を提供する。

【解決手段】

ロイシン、フェニルアラニン等、特定の $\alpha$ -アミノ酸を含有する金属表面保護膜形成剤を含有する金属用研磨液を使用する。このような特定の $\alpha$ -アミノ酸の使用により、基材凹部に埋め込まれた配線用金属表面、特に銅系金属表面に吸着或いは前記金属と反応して、前記金属の溶出を防止し、前記金属表面に保護膜を形成する。

更に、本発明は、金属表面保護膜形成剤や半導体回路用基板製造のための基材表面の研磨方法、並びにこれ等を使用した半導体回路用基板やこれを含む半導体回路及びそれ等の製造方法等も提供する。

【選択図】

なし

特願 2 0 0 1 - 2 2 7 6 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 0 6 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 7 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 5 番 1 号

氏 名

味の素株式会社